

**PRODUCTION OF TRANSPARENT MATERIAL HAVING  
EXCELLENT REFLECTION-PREVENTING EFFECT**

Patent Number: JP56084729  
Publication date: 1981-07-10  
Inventor(s): TANIGUCHI TAKASHI; others: 01  
Applicant(s):: TORAY IND INC  
Requested Patent: ㊦ JP56084729  
Application Number: JP19790146485 19791114  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08J7/10  
EC Classification:  
Equivalents: JP1426233C, JP60059250B

**Abstract**

**PURPOSE:** To impart a lower light reflectance and a higher light transmittance, by treating the surface of a transparent material such as glass or plastic having a superficial layer containing a fine particulate inorganic substance having a specified particle diameter with activated gas.

**CONSTITUTION:** Titled transparent material is obtained by incorporating 5-80wt% of a fine particulate inorganic substance, average diameter about 1-300nm, such as SiO<sub>2</sub> or Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> into at least the superficial layer of a transparent material (such as lens) such as glass or plastic, and treating the inorganic substance-filled transparent material with activate gas comprising ions, electrons activated gas molecules generated by corona discharge or high-voltage discharge at atmospheric or reduced pressure. As means for incorporating the fine particulate inorganic substance, there are a method in which the inorganic substance is uniformly dispersed in the transparent material during the molding stage and a method in which the inorganic substance is dispersed in a transparent coating material such as a silicone type resin coating agent and then the dispersion is applied to the surface of a transparent material.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭60-59250

⑨ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号  
 C 08 J 7/00 7446-4F  
 // B 32 B 7/04 7446-4F  
 C 03 C 17/00 6617-4F  
 G 02 B 1/12 8017-4G  
 1 0 3 8106-2H

⑭公告 昭和60年(1985)12月24日

発明の数 2 (全11頁)

⑭発明の名称 反射防止性透明材料およびその製造方法

⑮特 願 昭54-146485

⑯公 開 昭56-84729

⑰出 願 昭54(1979)11月14日

⑱昭56(1981)7月10日

⑲発 明 者 谷 口 孝 大津市園山一丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
 ⑲発 明 者 実 生 治 郎 大津市園山一丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
 ⑲出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地  
 審 査 官 松 井 佳 章  
 ⑳参考文献 特開 昭53-137269 (JP, A)

1

2

## ⑳特許請求の範囲

1 透明基材の表面に反射防止層を有する反射防止性透明材料において、前記反射防止層は少なくとも微細空孔と、1~300m $\mu$ の微粒子状無機物とを有する層であつて、かつ該層は基材よりも低い屈折率を有することを特徴とする反射防止性透明材料。

2 微粒子状無機物が酸化亜鉛、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタニウム、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化ベリリウム、酸化アンチモンから選ばれる1種以上の化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の反射防止性透明材料。

3 ビヒクルがエポキシ樹脂、(メタ)アクリル酸エステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、アミノ樹脂、ウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、スチレン樹脂、透明塩化ビニル樹脂、ケイ素系樹脂、繊維素系樹脂から選ばれる1種以上の樹脂であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の反射防止性透明材料。

4 ビヒクルが有機シラン化合物、および/またはその加水分解物から得られる樹脂であり、かつ微粒子状無機物が酸化ケイ素からなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の反射防止性透明材料。

5 有機化合物からなり、かつ活性化ガス処理に

より少なくとも部分的に揮散、消滅し得るビヒクル成分と、該ビヒクル成分に分散させた平均粒子径が約1~300m $\mu$ の微粒子状無機物とを少なくとも表層に有する透明材料を、活性化ガスにより処理することを特徴とする反射防止性透明材料の製造方法。

6 微粒子状無機物が酸化亜鉛、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタニウム、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化ベリリウム、酸化アンチモンから選ばれる1種以上の化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第5項記載の反射防止性透明材料の製造方法。

7 ビヒクルがエポキシ樹脂、(メタ)アクリル酸エステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、アミノ樹脂、ウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、スチレン樹脂、透明塩化ビニル樹脂、ケイ素系樹脂、繊維素系樹脂から選ばれる1種以上の樹脂であることを特徴とする特許請求の範囲第5項記載の反射防止性透明材料の製造方法。

8 ビヒクルが有機シラン化合物、および/またはその加水分解物から得られる樹脂であり、かつ微粒子状無機物が酸化ケイ素からなることを特徴とする特許請求の範囲第5項記載の反射防止性透明材料の製造方法。

9 活性化ガスが低温プラズマによつて得られた

ものであることを特徴とする特許請求の範囲第5項記載の反射防止性透明材料の製造方法。

#### 発明の詳細な説明

本発明は、特に透明材料に対しより低い光線反射率とより高い光線透過率とを付与する表面加工法に関する。

各種透明材料の光線反射率の低下ひいては光線透過率の向上は、光線の有効利用、反射像による映像の不鮮明化の解消などきわめて重要な問題であり、これまで多くの方法が提案されている。

その概要は基材と屈折率の異なる、主として無機物からなる光学的薄層を基材の表面に形成することにより、光線反射率の低下および光線透過率の向上を実現しようとするものである。この際効果を大にするために異なる屈折率の薄層の多層コートを行なったり、それぞれの薄層の厚みを相当する光線の波長レベルに合せてコントロールしたり、連続的に屈折率の異なる所謂不均質膜を形成したりすることが行なわれている。

これらのうちで基材表面に単層の反射防止薄膜を形成する場合を例にとると、基材表面に設ける反射防止薄膜はなるべく屈折率の小さい無機質成分（例えば、フッ化マグネシウムなど）からなり、かつ反射防止薄膜の光学的厚さを対象となる光線の波長 $1/4$ に調整することが望ましいといわ

れている。

このような光学的薄膜は、その形成プロセスによつて適用する基材については制限を受ける。

これまで反射防止薄層生成が最も広く適用されたのは透明材料のうちでも主としてガラス基材である。この場合しばしば用いられる該基材表面への無機物薄層コーティング技術は、他の技術に適用するには極めて制限が多い。

上記技術について例示すると真空蒸着法、さらには付着性を向上するためのスパッタリング法、電子ビーム法などが用いられる。しかしながらこれらの技術は近年透明材料のうちでもとくに眼鏡レンズ分野で伸長してきたプラスチック材料、あるいは反射防止層を形成することが有利なプラスチックフィルムやプラスチックシートには適用が困難である。特に耐すり傷性を改良するために高硬度被覆材料を有するプラスチック材料に適用するにあつては多くの問題が存在する。

すなわち、プラスチック材料は一般に耐熱性が

不十分であるため上記のコーティングプロセスに耐えず、場合によつては分解、熔融、熱的変形、光学歪などを生ずることがある。また付着性も一般に不良である。これは主としてプラスチック材料とその表面にコーティングされる無機質との膨張係数の違いによるもので、加熱時もしくは加湿時の付着性の低下が著しく極端な場合には無機物層に亀裂、クラックなどを生ずることがある。

さらに重大な問題点は、かかる無機物層のコーティングのために生ずるプラスチック材料の耐衝撃性および可とう性の著しい低下である。

すなわちこれは、ガラス材料に対するプラスチック材料の優位性が損われることを示すものであり、重要な問題である。

本発明に近似した公知例としては特開昭53-137269号公報が存在する。この技術はプラスチック基材の表面にポリオルガノシランをコーティングし、次いで酸素プラズマ中で処理し耐磨耗性と反射防止性を向上させるものである。

しかしながらこの技術では、反射防止性は単にポリオルガノシランのコーティング膜そのもので発現させているだけに過ぎないものであるので、真に優れたものではなく、改善が要請されていた。

本発明者らはこれらの問題点を解決して、反射防止効果の優れた透明材料の製造法を開発すべく鋭意検討した結果本発明に到達した。

上記目的を達成するため本発明は下記の構成からなる。

(1) 透明基材の表面に反射防止層を有する反射防止性透明材料において、前記反射防止層は少なくとも微細空孔と、 $1 \sim 300m\mu$ の微粒子状無機物とを有する層であつて、かつ該層は基材よりも低い屈折率を有することを特徴とする反射防止性透明材料。

(2) 有機化合物からなり、かつ活性化ガス処理により少なくとも部分的に揮散、消滅し得るビヒクル成分と、該ビヒクル成分に分散させた平均粒子径が約 $1 \sim 300m\mu$ の微粒子状無機物とを少なくとも表層に有する透明材料を、活性化ガスにより処理することを特徴とする反射防止性透明材料の製造方法。

本発明において微細空孔とは光学的に均質で、レンズなどの場合光学的な散乱や歪みを与えるこ

とがない程度のマイクロボイドをいう。

本発明に用いられる微粒子状無機物とは、平均粒子径が約 $1 \sim 300 \text{ m}\mu$ 、好ましくは約 $5 \sim 200 \text{ m}\mu$ のものであつて後述する活性化ガス処理によつて生ずる微粒子の形態上の変化が、実質上ないかあるいは小さいものをいう。さらに該ガス処理によつて微粒子の1部ないしは全部が化学変化を生ずることは問題としないが、本発明の効果を発現できる程度に微粒子の形態が維持されているものをさす。

粒子径のあまり小さいものは作成が困難であり、またあまり大きなものは一般に透明感が低下するばかりでなく、かつ反射防止効果に関する本発明の目的が達成できなくなるので上記範囲内のものが主として用いられる。

また、活性化ガス処理によつて微粒子の形態上の変化が実質上ないかあるいは小さいということは、該ガス処理によつて生ずる空孔が反射防止効果を消滅しない程度に微粒子状無機物が形態を維持しているということである。

ここでいう空孔とは、単に凹みに近いようなものもこれに含まれる。この空孔の存在による反射防止効果発現の機構は明確でないが次のように推測される。

空孔（実質的に1.00に近い屈折率を有する）と微粒子状無機物とが光学的に均質の状態で存在している場合、この両者により形成される薄層は、あたかも屈折率の極めて低い仮想上の反射防止層をつけたと同じ効果を有することによるものと考えられる。またこのことは付着性など問題は残るが、微粒子状分散体を基材上に塗布し、相当する薄層を形成することによつても同様の効果が得られることと一致している。

前述のような要件を満たす無機物であればその種類は問わず、さらに1部の有機置換基を含有させているものもこれに含めることができるが、その内容は反射防止効果以外の他の要求性能によつて定められるべきであろう。好ましくは周期律表第Ⅱ族、第Ⅲ族、第Ⅳ族および第Ⅴ族元素の酸化物、ハロゲン化物などである。

これらの例としては酸化亜鉛、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタニウム、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化ベリリウム、酸化アンチモンなどの微粒子状物が好ましく、なかでも酸化ケ

イ素、酸化アルミニウムが特に好ましい。

また、これらの微粒子状無機物は単独のみならず2種以上の併用も可能である。

微粒子状無機物は透明材料の少なくともその表層部に含有せしめられていることが必要である。少なくともその表層部に無機物を含有せしめる手段としては、基材となる透明材料中にその成型工程で無機物を均一に分散させたり、表層部分だけに分散させる方法などがある。さらに他の手段としては、透明な被覆材料中に無機物を分散させ、これを透明材料表面に塗布するという方法がある。

上記の微粒子状無機物の分散に関しては公知の各種方法、例えば

- (a) 微粒子状無機物と他の基材（透明材料）とを加熱または室温下で溶剤その他成分の存在あるいは非存在下で混ねりする方法。
- (b) 揮発性分散媒中で分散体（微粒子状無機物）と基質になる物質（以下ビヒクル成分という）とを混合した後、前記揮発性分散媒を蒸発させる方法。
- (c) 微粒子状無機物をモノマー成分に分散させた後重合する方法などが用いられる。

上記のうちで被覆材に関して本発明を適用する場合は、(b)項の方法が好ましい。この場合揮発性分散媒の蒸発によつて生成する塗膜が硬化することもある。

揮発性分散媒として用いられるものは、例えば水、炭化水素、塩素化炭化水素、エステル類、ケトン類、アルコール類、有機カルボン酸などを挙げることができる。

またこれらは単独のみならず2種以上の混合物として用いることも可能である。

本発明の微粒子状無機物が透明材料に含有される量は、活性化ガス処理前の状態で、 $1 \mu$ 以下の表層部分に、 $5 \sim 80$ 重量%、好ましくは $10 \sim 70$ 重量%である。これより少なくては添加の効果が小さく、またこれ以上ではクラックの発生、透明性の低下などの欠陥を生ずる。

本発明は微粒子状無機物を含有する透明材料の表面を処理することにより、反射防止効果を有する表面薄層を得ようとするものであるから、その下層の部分の形状、大きさ、用途等に関しては何らの限定もない。したがつて無機物を透明材料中

に分散する方法として、上述のように直接基材（透明材料）中に分散させる方法、または被覆材中に分散させこれを透明材料に塗布する方法（以下コーティング法という）のいずれによるかは特に重要ではないが、コーティング法によつた場合は次の利点を有する。

すなわち該基材に該当する微粒子状無機物を容易に分散することができない場合、もしくは分散できても該基材の性状に著しい変化を生ずる場合には、コーティング法が該基材の性状に大きな変化を生ずることなく反射防止効果を該基材に付与するための有効な手段となる。

前記の微粒子状無機物の分散にあたり、その分散前の形態としては、微細粉末状のものを使用することも出来るが、本発明の目的を達成するためには液状の分散媒中にコロイド状に分散されているものがとくに有効である。

本発明の微粒子状無機物を分散させている基質すなわちビヒクル成分は、活性化ガス処理によつて部分的もしくはその全部が気散、消滅することにより、前記無機物の微細空孔含有表面を形成するものならば、とくに制限はないが、通常は有機化合物および／または有機ケイ素化合物など有機基を有する各種の元素を含有する化合物を使用することができ、とくにこれらの高分子化合物が有用である。これらの例としてはエポキシ樹脂、アクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸エステルの共重合体（この中には他のビニルモノマとの共重合体も含む）、ポリアミド、ポリエステル（いわゆるアルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂を含む）、各種アミノ樹脂（メラミン樹脂、尿素樹脂などを含む）、ウレタン樹脂、ポリカーボネート、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、スチレン樹脂、透明塩化ビニル樹脂、ケイ素系樹脂、繊維素系樹脂およびジエチレングリコールビスアリルカーボネート重合体（CR-39）を挙げることができる。

さらにこれらの樹脂は併用も可能であり、また適当な硬化剤と併用することにより得られるこれらの硬化物も使用することができる。

上記ビヒクル成分には、さらに可塑剤、各種硬化剤、硬化触媒などの他に表面調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などの各種添加剤を含ませることができる。

本発明で言うところの透明材料とは、下式によつて求められる曇価（パーセント）が80パーセント以下のものであつて、無色のものでも染顔料等で着色されたものであつてもよい。

曇価（パーセント）

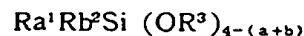
$$= (\text{拡散光線透過率} / \text{全光線透過率}) \times$$

100

本発明の意図するところの光線反射率の低下および光線透過率の向上効果をより有効に発揮させるためには透明性のあるものが好ましい。とくにプラスチック物品の表面硬度向上のための被覆材として用いられているケイ素系高分子化合物ないしはこれを含む高分子化合物は、表面硬度の向上とともに反射防止効果を与えるものとして効果的に使用することができる。上記の化合物と酸化ケイ素系微粒子状物とくにそのアルコール系溶媒および／または水溶剤への分散体との組合せになる組成物は光線透過性の特に要求される透明材料の分野において表面硬度の向上と光線透過率の向上とを同時に実現するものとして特に有用である。

ケイ素系高分子被膜を与える方法は種々提案されているが、下記の一般式を有する化合物群および／またはこれらの加水分解物からなる群から選ばれた化合物を硬化させて得られたものを用いる方法が特に有効である。

すなわち、一般式



からなる化合物であつて、ここで $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のアルキル、アリール、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリール、アルケニル、またはエポキシ基、(メタ)アクリルオキシ基、メルカプト基、アミノ基もしくはシアノ基を有する有機基で $\text{Si}-\text{C}$ 結合によりケイ素と結合されているものであり、 $\text{R}^3$ は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルキル基、アルコキシアルキル基またはアシル基であり、 $a$ および $b$ は0、1、または2であり、 $a+b$ が1または2である。

これらの化合物の例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシエトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニ

ルトリメトキシエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリアセトキシシラン、3, 3, 3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -( $\beta$ -グリシドキシエトキシ)プロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、N- $\beta$  (アミノエチル) - $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -シアノエチルトリエトキシシランなどトリアルコキシまたはトリアシルオキシシラン類およびメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルフェニルジメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシランなどジアルコキシシランまたはジアシルオキシシラン類がその例である。

これらの有機ケイ素化合物は単独または2種以上組合せることも可能である。

さらに単独では用いられないが上記のシラン化合物と併用できるものとして各種のテトラアルコ

キシシラン類もしくはその加水分解物がある。

テトラアルコキシシラン類の例としてはメチルシリケート、エチルシリケート、n-プロピルシリケート、i-プロピルシリケート、n-ブチルシリケート、sec-ブチルシリケートおよびt-ブチルシリケートなどがある。

またこれらの有機ケイ素化合物は触媒が存在しなくても硬化が可能であるが、さらに硬化を促進するためにこれまで提案されている各種の硬化触媒を用いることが可能である。たとえばルイス酸、ルイス塩基を含む各種酸もしくは塩基、およびこれらから形成される中性または塩基性塩、たとえば有機カルボン酸、クロム酸、次亜塩素酸、ホウ酸、臭素酸、亜セレン酸、チオ硫酸、オルトケイ酸、チオシアン酸、亜硝酸、アルミン酸、炭酸の金属塩とくにアルカリ金属塩またはアンモニウム塩、さらにアルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、のアルコキシドまたはこれらの錯化合物などが使用できる。当然のことながらこれらと他の有機物質との併用が可能であり、これらの中にはエポキシ樹脂、アクリル系共重合体とくに水酸基を有するもの、ポリビニルアルコールなどが有用である。

さらに被覆材として用いる場合にはコーティング作業を容易にするためのまたは保存状態を良好に保つための溶剤類および各種添加剤の使用が可能である。

被覆材として用いる場合は基材に対しコーティングが行なわれる。基材としては本発明目的を必要とする場合には何でも良いのであるが透明性の観点からはガラス、透明プラスチック材料がとくに有効な結果を与える。上記のプラスチック材料としてはポリメチルメタクリレートおよびその共重合体、ポリカーボネート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネートポリマ (CR-39)、ポリエステルとくにポリエチレンテレフタレート、および不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂などが好ましい。塗布方法、乾燥および/または硬化方法は通常コーティング分野で行なわれているものを適宜選択して行なう。

上記のようにして得られた微粒子状無機物とこれを分散させているビヒクル成分とを主成分とする基材または被覆材の表面を活性化ガスによつて処理することにより本発明の目的である反射防止

薄層が得られる。

ここでいう活性化ガスとは常圧もしくは減圧下において生成するイオン、電子あるいは励起された気体である。

これらの活性化ガスを発生させる方法としては 5  
例えば、コロナ放電、減圧下での直流、低周波、高周波あるいはマイクロ波による高電圧放電などが用いられる。

また活性化ガスを発生させるためのガスとしては、例えば酸素、空気、窒素、アルゴン、フレオ 10  
ンなどが好ましく用いられる。

本発明の目的には処理効率の点から $10^{-2}$ Torrから10Torrの圧力下において、直流、低周波、高周波あるいはマイクロ波による高電圧放電によつて得られる活性化ガスが特に好ましい。ここで 15  
得られる活性化ガスはいわゆる低温プラズマといわれるものであり、低温プラズマ化学（穂積啓一郎編、1976年：南江堂）にその特質および発生法が詳しく述べられている。

活性化ガス処理を行なう条件は、処理装置の形 20  
状、使用するガスの種類、対象となる表面の材質、組成、形状、大きさなどによつて異なり本発明の目的を最大限に発揮する条件を実験的に定めなければならない。

本発明の効果を発現する上記処理後の薄層は微 25  
細な空孔を有することが電子顕微鏡による観察から確認されている。空孔の存在する層の厚みは本発明の機構および空孔の形状、分布状態などが明らかでない現在、明確に規定できないが $1000m\mu$ 以下、好ましくは $500m\mu$ 以下の形成で十分である 30  
と思われる。

以下、実施例により本発明を更に詳しく説明する。

#### 実施例 1、比較例 1

##### (1) シラン加水分解物の調製

回転子を備えた反応器中にγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン2124gを仕込み、液温を $10^{\circ}\text{C}$ に保ち、マグネチックスターラーで 35  
攪拌しながら、0.01規定塩酸水溶液486gを徐々に滴下する。滴下終了後は冷却を中止することによりシラン加水分解物を得た。 40

##### (2) 塗料の調製

前記シラン加水分解物312.3gにメタノール分散コロイド状シリカ（日産化学株式会社製

品、“メタノールシリカゾル”、固形分30%、平均粒子径 $13\pm 1m\mu$ ）600gを攪拌しながら加える。この混合分散液にメタノール207.9g、ジエチレングリコールジメチルエーテル60g、シリコン系界面活性剤1.8gを加え、さらにアルミニウムアセチルアセトネート18gを加え、十分攪拌混合して塗料とした。

##### (3) 塗布、活性化ガス処理および評価

前項塗料を用いて、カセイソーダ水溶液に浸漬後、洗浄したジエチレングリコールビスアリルカーボネート重合体レンズ（直径75mm、厚み2.1mm、CR-39プラノレンズ）に浸漬法で塗布した。塗布条件は引上げ速度 $10\text{cm}/\text{分}$ であり、さらに $93^{\circ}\text{C}$ の熱風乾燥機で4時間加熱キュアした。

塗装されたレンズは以下に述べる方法で活性化ガス処理を施し、処理前後の全光線透過率を測定した。

活性化ガス処理装置としてはIPC社（International Plasma Corporation）のIPC1003B型低温灰化装置を用いた。出力は50Wで行ない、ガス流量は $50\text{cc}/\text{min}$ で行なった。また他の処理条件および評価結果は第1表に示す。また比較例としてメタノール分散コロイド状シリカを添加しない場合の結果を同じく第1表に示す。

#### 実施例 2

##### (1) 塗料の調製

エポキシ樹脂“デナコールEX-614”（長瀬産業株式会社製品、ソルビトールポリグリシルエーテル）27.8g、メタノール48.5g、メチルエチルケトン48.5g、ジクロロジメチルウレア1.38g、ジシアンジアミド0.84gを加えてよく攪拌混合した後、更に実施例1と同様のメタノールシリカゾル92.7gを攪拌しながら加えて塗料とした。

##### (2) 塗布、活性化ガス処理および評価

前項塗料を用い、実施例1に準じて塗装した。

なお加熱キュア条件は $130^{\circ}\text{C}$ で2時間で行なった。

塗装レンズの活性化ガス処理および評価は実施例1と同様にして行なった。なお処理条件および評価結果は第1表に示す。

## 実施例3、比較例2

## (1) アクリル樹脂の製造

攪拌装置を備えたフラスコ中にn-プロピルアルコール100gを入れ、90~95°Cに昇温する。

昇温後別途調製した次の組成になる混合溶液を2時間にわたって滴下した。

## 混合溶液

a	アクリル酸	4g
b	ヒドロキシエチルメタクリレート	16g
c	エチルアクリレート	45g
d	メチルメタクリレート	35g
e	n-ドデシルメルカプタン	2.0g
f	アゾビスイソブチロニトリル	1.0g

滴下終了後、さらに攪拌をつづけ、30分間経過するごとにアゾビスイソブチロニトリル0.2gを添加し、これを4回行なった。最後のアゾビスイソブチロニトリルを添加後、さらに1時間加熱を継続してアクリル樹脂溶液を得た。

## (2) 塗料の調製

前項アクリル樹脂溶液64gにメラミン樹脂“CYMEL 370”（三井東圧化学株式会社製品）9g、エチレンクロルヒドリン80g、n-プロピルアルコール47gを加えて、よく攪拌混合をする。この混合液にn-プロパノール分散コロイド状シリカゾル（固形分30%、平均粒子径13±1μm）133.4gを攪拌しながら加えて塗料とした。

## (3) 塗布、活性化ガス処理および評価

前項塗料を用いて、実施例1に準じて塗装した。なお加熱キュア条件は130°Cで2時間で行なった。

塗装レンズの活性化ガス処理および評価は実施例1と同様にして行なった。処理条件および評価結果は第1表に示す。また比較例として、シリカゾルを添加しない場合の結果を同じく第1表に示す。

## 実施例4、比較例3

## (1) アクリル樹脂の製造

下記のモノマー混合溶液を使用する以外は実施例3と同様にして行なった。

## 混合溶液

a	アクリル酸	12g
b	ヒドロキシエチルメタクリレート	16g

c	エチルアクリレート	45g
c	メチルメタクリレート	27g
e	n-ドデシルメルカプタン	2.0g
f	アゾビスイソブチロニトリル	1.0g

## 5 (2) 塗料の調製

前項アクリル樹脂を用い、実施例3に準じて塗料を調製した。

## (3) 塗布、活性化ガス処理および評価

実施例3に準じて行なった。処理条件および評価結果は第1表に示す。また比較例としてシリカゾルを添加しない場合の結果を同じく第1表に示す。

## 実施例5、比較例4

## (1) シラン加水分解物の調製

回転子を備えた反応器中にγ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン386.3gを仕込み、液温を10°Cに保ち、マグネチックスターラーで攪拌しながら、0.05規定塩酸水溶液55.8gを徐々に滴下する。滴下終了後冷却をやめて、シラン加水分解物を得た。

## (2) 塗料の調製

前記シラン加水分解物61.2gにメタノールシリカゾル125.0g（実施例1と同様）を攪拌しながら加える。この混合分散液にメタノール50.4g、ジエチレングリコールジメチルエーテル9.3g、シリコン系界面活性剤0.4gを加え、さらにアルミニウムアセチルアセトナート7.02gを加え、十分攪拌混合して塗料とした。

## (3) 塗布、活性化ガス処理および評価

前項塗料を用い、実施例1に準じて行なった。なお処理条件および評価結果は第1表に示す。また比較例としてメタノールシリカゾルを添加しない場合の結果を同じく第1表に示す。

## 実施例 6

## (1) 塗料の調製

セルローズアセテートブチレート（長瀬産業株式会社製品、EAB-555-0.2）30gをエチレンクロルヒドリン270gに溶解させた後、実施例1と同様のメタノールシリカゾル100gを添加し、攪拌混合して塗料とした。

## (2) 塗布、活性化ガス処理および評価

前項塗料を用い、実施例1に準じて塗装した。なお加熱条件は130°Cで2時間であった。塗装レンズの活性化ガス処理および評価は実



15

実施例 1 と同様にして行なつた。処理条件および評価結果は第 1 表に示す。

#### 実施例 7、比較例 5

##### (1) 塗料の調製

実施例 5 の γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン加水分解物 441.8 g に γ-クロプロピルトリメトキシシラン 207.7 g を混合し、液温を 10°C に保ち攪拌しながら 0.01 規定塩酸水溶液 56.5 g を徐々に滴下する。滴下終了後冷却をやめる。該加水分解物 606 g に実施例 1 と同様のメタノールシリカゾル 1354.3 g、ジエチレングリコールジメチルエーテル 103 g、メタノール 791.6 g、シリコン系界面活性剤 4.5 g を攪拌しながら、添加混合した。この混合液にアルミニウムアセチルアセトネート 40.6 g を添加し、攪拌混合して塗料とした。

##### (2) 塗布、活性化ガス処理および評価

前項塗料を用い、実施例 1 に準じて行なつた。なお処理条件および評価結果は第 1 表に示す。

また活性化ガス処理したレンズの表層部を電子顕微鏡 (90000 倍) で観察したところ、表層から 1000 Å (オングストローム) の深さにわたって、表面および内部に凹凸および微細な空孔が観察された。

また比較例としてメタノールシリカゾルを添加しない場合の結果を同じく第 1 表に示す。

#### 実施例 8

##### (1) 塗料の調製

実施例 5 の γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン加水分解物 30.6 g にメチルトリメトキシシラン 38.0 g を混合し、液温を 10°C に保つ。攪拌しながら 0.01 規定塩酸水溶液 15.1 g を徐々に滴下する。滴下終了後冷却をやめる。該加水分解物 83.7 g に実施例 1 と同様のメタノールシリカゾル 125 g、メタノール 26.7 g、ジエチレングリコールジメチルエーテル 10.4 g、シリコン系界面活性剤 0.4 g を加え、攪拌混合した後、さらにアルミニウムアセチルアセトネート 3.75 g を添加し、十分攪拌混合して塗料とした。

##### (2) 塗布、活性化ガス処理および評価

前項塗料を用い、実施例 1 に準じて行なつた。なお処理条件および評価結果は第 1 表に示す。

16

す。

#### 実施例 9

##### (1) 塗料の調製

γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン 83.1 g とフェニルトリメトキシシラン 44.7 g を仕込み、液温を 10°C に保つ。攪拌しながら 0.05 規定塩酸水溶液 24.3 g を徐々に滴下する。滴下終了後は冷却をやめ、該加水分解物に実施例 1 と同様のメタノールシリカゾル 291.8 g、メタノール 46.6 g、シリコン系界面活性剤 0.75 g を攪拌しながら、添加混合した。この混合液にアルミニウムアセチルアセトネート 8.75 g を添加し、攪拌混合して塗料とした。

##### (2) 塗布、活性化ガス処理および評価

前項塗料を用い、実施例 1 に準じて行なつた。なお処理条件および評価結果は第 1 表に示す。

#### 実施例 10

##### (1) 塗料の調製

実施例 5 に記述の γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン加水分解物 442.1 g に“エピコート 827” (シエル化学株式会社製品) 155.4 g、ジアセトンアルコール 223.8 g、ベンジルアルコール 111.6 g を混合し、均一な溶液を得た。

この溶液に実施例 1 と同様のメタノールシリカゾル 1423 g、メタノール 597.5 g、シリコン系界面活性剤 3.84 g を加えてよく混合する。この混合液にアルミニウムアセチルアセトネート 42.7 g を添加、攪拌して塗料とした。

##### (2) 塗布、活性化ガス処理および評価

前項塗料を用い、実施例 1 に準じて行なつた。なお処理条件および評価結果は第 1 表に示す。

#### 実施例 11~13

##### (1) 塗料の調製

実施例 7 に記述のシラン加水分解物 310.0 g に“エピクロン 750” (大日本インキ株式会社製品) 20 g、ジアセトンアルコール 39.6 g、メタノール 130.4 g、ベンジルアルコール 20 g、メタノールシリカゾル (実施例 1 と同様) 660.0 g、シリコン系界面活性剤 1.8 g を攪拌しながら、添加混合した。この混合液にアルミニウムアセチルアセトネート 20 g を添加し、攪拌混合して

塗料とした。

(2) 塗布、活性化ガス処理および評価

前項塗料を用い、実施例1に準じて行なった。なお処理条件および評価結果は第1表に示す。

また実施例11によつて得られたレンズはFDA規格による落球衝撃テストによつてレンズ破壊は認められなかった。さらに120°Cで2時間加熱処理後もクラックの発生などの変化はまったく認められなかった。

実施例 14~16

(1) 塗料の調製

実施例5に記述のシラン加水分解物442.1gに“エピコート827”97.3g、“エピコート834”(シエル化学株式会社製品)58.9g、“デナコールEX320”(長瀬産業株式会社製品:トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル)77.7g、ジアセトンアルコール235.4g、ベンジルアルコール118.6g、シリコン系界面活性剤4.2gを加えてよく混合し、溶解してから実施例1と同様のメタノールシリカゾル1678.6gを攪拌しながら加える。この混合分散液にアルミニウムアセチルアセトネート50.6gを加え、攪拌混合して塗料とした。

(2) 塗布、活性化ガス処理および評価

前項塗料を用い、ポリカーボネートレンズ(直径60mm、厚み3.0mm、General Electric社製品“レキサナー141”)に浸漬法で引上げ速度10cm/分の条件で塗布した。塗布したレンズは130°Cの熱風乾燥機で2時間加熱キュアした。

塗装レンズの活性化ガス処理および評価は実施例1と同様にして行なった。なお処理条件および評価結果は第1表に示す。

実施例 17~19

(1)  $\beta$ -(3, 4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン加水分解物の調製

回転子を備えた反応容器中に $\beta$ -(3, 4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン168gを仕込み、液温を20°Cに保ち、マグネツクスターラーで攪拌しながら、0.01規定塩酸水溶液37.2gを徐々に滴下する。滴下終了後攪拌をやめ、 $\beta$ -(3, 4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランの加水分解物を得た。

(2) 塗料の調製

実施例5に記述の $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン加水分解物394.4gと前項に記述の $\beta$ -(3, 4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン加水分解物205.2gを混合した。更にこの混合溶液に別途あらかじめ調製した次の溶液を添加混合した。添加溶液は“エピコート827”24.8g、“ショードイン508”(昭和電工株式会社製品:フタル酸グリシジルエステルエポキシ樹脂)64.6g、ベンジルアルコール385g、アセチルアセトン96.2gおよびシリコン系界面活性剤4.8gを混合した。

さらに上記混合液に実施例1と同様のメタノールシリカゾル1962gを添加し、その後アルミニウムアセチルアセトネート73.4gを加え、攪拌混合して塗料とした。

(3) 塗布、活性化ガス処理および評価

前項塗料を用い、ポリメチルメタクリレート(三菱レイヨン株式会社製品、“アクリベツト”VH)射出成形した直径75mm、厚さ1.8mmのレンズ成形品に浸漬法で引上げ速度10cm/分の条件で塗布し、97°Cの熱風乾燥機で2時間加熱キュアした。

塗装レンズの活性化ガス処理および評価は実施例1と同様にして行なった。なお処理条件および評価結果は第1表に示す。

実施例 20

(1) 塗料の調製

実施例1に記載のシラン加水分解物46.87gにアルミナゾル(日産化学株式会社製品:アルミナゾルー200、固形分13.5%、平均粒子径:100m $\mu$ ×10m $\mu$ )85.51g、エチレンクロロヒドリン6.62g、シリコン系界面活性剤0.2gおよびアルミニウムアセチルアセトネート1.93gを添加し、十分混合して塗料とした。

(2) 塗布、活性化ガス処理および評価

前項塗料を用い、実施例1に準じて行なった。なお処理条件および評価結果は第1表に示す。

実施例 21

(1) 塗料の調製

実施例5に記述の方法に従つて調製した $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン

加水分解物331.9gに別途、あらかじめ調製した下記の溶液を添加した。

a	エピコート827	87.95g
b	エピコート834	21.99g
c	デナコールEX320	65.97g
d	ベンジルアルコール	136.70g

この添加溶液にさらにジアセトンアルコール227.87g、n-ブタノール223.331g、アセチルアセトン84.32g、シリコン系界面活性剤3.94g、メタノールシリカゾル1770.5gおよびアルミニウムアセチルアセトネート45.53gを加え、十分攪拌混合して塗料を調製した。

## (2) 塗布、活性化ガス処理および評価

前項塗料を用い、ガラスレンズ（直径65mm、厚さ1.8mm、プラノレンズ）に実施例1と同様にコーティングした。なお加熱キュア条件は130℃、2時間行なつた。

塗装レンズの活性化ガス処理および評価は実施例1と同様にして行なつた。なお処理条件および評価結果は第1表に示す。

## 実施例 22

### (1) シラン加水分解物の調製

回転子を備えた反応器中にメチルトリメトキシシラン38.0g、フェニルトリメトキシシラン28.8gと酢酸12.5gを仕込み、液温を10℃に保ち、マグネチックスターラーで攪拌しながら、0.01規定塩酸水溶液22.9gを徐々に滴下する。滴下終了後は冷却をやめて、シラン加水分解物を得た。

### (2) 塗料の調製

前記シラン加水分解物51.2gにエチレンクロロヒドリン分散コロイド状シリカ（固形分24.3%、平均粒子径 $13 \pm 1 \text{ m}\mu$ ）77.0g、ジエチレングリコールジメチルエーテル6.4g、シリコン系界面活性剤0.2gおよび酢酸ナトリウム0.34gを加え、十分混合攪拌して塗料とした。

### (3) 塗布、活性化ガス処理および評価

前項の塗料を用いて、実施例1に準じて塗装した。なお加熱キュア条件は130℃で2時間であつた。

塗装レンズの活性化ガス処理および評価は実施例1と同様にして行なつた。なお処理条件および評価結果は第1表に示す。

## 実施例 23

実施例10に記述の塗料を用いて、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート重合体シート（厚み2.0mm、CR-39シート）に実施例1と同様の塗布、活性化ガス処理を行なつた。塗装シートの処理条件および評価結果は第1表に示す。

## 実施例 24

### (1) シラン加水分解物の調製

回転子を備えた反応器中にγ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン112.6gおよびγ-クロロプロピルトリメトキシシラン60.8gを仕込み、液温を10℃に保ち、マグネチックスターラーで攪拌しながら、0.05規定塩酸水溶液33gを徐々に滴下する。滴下終了後冷却をやめて、シラン加水分解物を得た。

### (2) 塗料の調製

前記シラン加水分解物154.8gに実施例1と同様のメタノールシリカゾル330gを攪拌しながら加える。この混合溶液に“エピクロン750”（大日本インキ(株)製品）10.1g、ジアセトンアルコール19.8g、ベンジルアルコール10.1g、メタノール64.5g、シリコン系界面活性剤1gを加えてよく混合する。この混合液にアルミニウムアセチルアセトネート10gを添加、攪拌して塗料とした。

### (3) 塗布、活性化ガス処理および評価

前項塗料を用い、ポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ(株)製品、商品名“ルミラー”T-125サンドマツト）に塗布した。塗装方法およびキュア方法は実施例14に準じて行なつた。塗装フィルムの活性化ガス処理および評価は実施例1と同様にして行なつた。なお処理条件および評価結果は第1表に示す。

第 1 表

No.	例	活性化ガス 処理条件		全光線透過率 (%)	
		時間 (分)	ガスの 種類	処理前	処理後
1	実施例 1	3	酸素	92.78	97.28
	比較例 1	"	"	92.28	92.08
2	実施例 2	0.5	"	92.04	96.80
3	実施例 3	"	"	92.62	97.45
	比較例 2	"	"	92.20	92.48

No	例	活性化ガス 処理条件		全光線透過率 (%)	
		時間 (分)	ガスの 種類	処理前	処理後
4	実施例 4	"	"	92.68	97.37
	比較例 3	"	"	92.05	92.28
5	実施例 5	5	"	93.01	97.62
	比較例 4	"	"	92.58	92.66
6	実施例 6	0.5	"	90.34	96.30
7	実施例 7	10	"	92.89	97.30
	比較例 5	"	"	92.69	92.34
8	実施例 8	3	"	93.16	95.58
9	" 9	"	"	92.31	97.98
10	" 10	1	"	92.33	98.50
11	" 11	3	"	92.55	98.80
12	" 12	"	窒素	92.60	94.28
13	" 13	5	空気	92.60	97.87
14	" 14	1	酸素	88.55	94.44
15	" 15	3	窒素	89.04	95.51
16	" 16	"	空気	89.04	95.86
17	" 17	1	酸素	92.28	97.61
18	" 18	3	窒素	92.70	97.83
19	" 19	"	空気	92.70	98.82
20	" 20	"	酸素	87.53	90.77
21	" 21	"	"	93.10	97.06
22	" 22	5	"	92.62	94.51
23	" 23	1	"	92.40	98.71
24	" 24	2.8	"	72.90	74.89

## 比較例 6

ジエチレングリコールビスアリルカーボネート重合体レンズ（直径70mm、厚み21mm、プラノレンズ）にSiOおよびSiO<sub>2</sub>、主成分とする無機酸化物を真空蒸着により1.5μの厚みにコーティングし、反射防止用レンズを得た。該レンズの全光線透過率は96.0%であつた。このレンズをFDA規格による落球衝撃テストを行なつたところ、レンズは破壊された。

また上記反射防止レンズを70℃のオーブン中で2時間加熱したところ、レンズ表面に亀裂が多数発生した。

## 実施例 25

## (1) 塗料の調製

シリカゾルの表面を疎水化処理したゾル10gをメチルイソブチルケトン90gに攪拌しながら分散させた。分散液はほとんど無色透明な液となつた。この分散液に実施例5に準じて調製したγ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランの加水分解物16.5gを添加し、さらにアルミニウムアセチルアセトネート1g、シリコン系界面活性剤0.1gを添加混合して塗料とした。

## 10 (2) 塗布、活性化ガス処理および評価

前項塗料を用い、カセイソーダ水溶液に浸漬後、洗浄したジエチレングリコールビスアリルカーボネート重合体シートに浸漬法で塗布した。塗布後110℃の熱風乾燥機で4時間加熱キュアした。

塗装シートの活性化ガス処理および評価は実施例1と同様にして行なつた。なお処理条件および評価結果は第2表に示す。

## 実施例 26

## 20 (1) 塗料の調製

実施例1に準じて調製したγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン加水分解物65gにエチレングリコール35gおよびアルミニウムアセチルアセトネート4gを加え、溶解させた。この溶液に水分散五酸化アンチモンゾル（平均粒子径15mμ、固形分20重量%）200g、およびシリコン系界面活性剤0.45gをそれぞれ攪拌下に添加し、充分混合して塗料とした。

## (2) 塗布、活性化ガス処理および評価

前項塗料を用い、実施例1に準じて塗装した。なお加熱キュア条件は93℃で4時間行なつた。

塗装レンズの活性化ガス処理および評価は実施例1と同様にして行なつた。なお処理条件および評価結果は第2表に示す。

第 2 表

実施例 No	活性化ガス処理条件		全光線透過率(%)	
	時間 (分)	ガスの 種類	処理前	処理後
実施例25	7.5	酸素	91.8	96.5
" 26	13	"	90.3	97.0